

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 385 426

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90103874.5

(s) Int. Cl.5 C09B 62/04, C09B 62/503, D06P 1/38

(22) Anmeldetag: 28.02.90

(3) Priorität: 03.03.89 DE 3906778

Veröffentlichungstag der Anmeldung:05.09.90 Patentblatt 90/36

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

© Erfinder: Hähnle, Reinhard, Dr. Kastanienweg 7a D-6340 Königstein/Taunus(DE)

Wasserlösliche faserreaktive Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Farbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel

$$\begin{bmatrix}
X \\
R" & N \\
N & NH & Z*
\end{bmatrix}$$

in welcher bedeuten:

A ist ein Rest eines Farbstoffes, bevorzugt eines wasserlöslichen sulfogruppenhaltigen Farbstoffes und bevorzugt aus der Azoreihe, hiervon insbesondere der Rest eines sulfogruppenhaltigen Monoazo- oder Disazofarbstoffes;

n ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

R" ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methylgruppe;

X ist ein Chlor- oder Fluoratom;

Z* ist eine Gruppe der allgemeinen Formel

$$CO - NH - (CH2)3 - SO2 - Y$$
 $CO - NH - (CH2)3 - SO2 - Y$

in welcher

Y die Vinylgruppe oder ß-Chlorethylgruppe oder bevorzugt die ß-Sulfatoethylgruppe ist. Die neuen Farbstoffe färben carbonamidgruppen- und/oder hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispiels-

Xerox Copy Centre

EP 0 385 426 A1

weise synthetische Polyamidfasern und Wolle und insbesondere Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, in farbstarken, echten Tönen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität aus und liefern Färbungen und Drucke in hoher Farbausbeute.

Wasserlösliche faserreaktive Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe.

Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf an neuen Reaktivfarbstoffen, die verbesserte Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Echtheiten, aufweisen. So sind zwar bspw. aus der britischen Patentschrift Nr. 1 576 237 den Europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Nr. 0 070 806A, 0 070 808A und 0 221 013A sowie den deutschen Offenlegungsschriften Nrs. 33 27 641, 35 26 551 und 36 28 090 faserreaktive Farbstoffe bekannt, gleichwohl lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe zu finden, die Baumwolle in allen Farbtönen färben. Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität auszeichnen und sollten besonders für das Färben nach dem Klotzverfahren geeignet sein; desweiteren sollten sich die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschen lassen. Desweiteren mußten die mit den neuen Farbstoffen erhältlichen Färbungen gute Allgemeinechtheiten, beispielsweise gute Licht- und Naßechtheiten, besitzen.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde diese Aufgabe durch Auffindung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gelöst.

$$A = \begin{bmatrix} x \\ N \\ N \end{bmatrix} NH = Z^*$$

$$\begin{bmatrix} x \\ N \\ N \end{bmatrix}$$

In dieser Formel bedeuten:

A ist der Rest eines sulfogruppenhaltigen Farbstoffes, insbesondere Azofarbstoffes oder Metallkomplex-Azofarbstoffes, wie eines sulfogruppenhaltigen Mono-oder Disazofarbstoffes oder eines sulfogruppenhaltigen 1:1-Kupferkomplex-Monoazo- oder -Disazofarbstoffes;

n ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

R" ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methylgruppe; X ist ein Chlor- oder Fluoratom;

Z* ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (2)

$$CO - NH - (CH2)3 - SO2 - Y$$

$$CO - NH - (CH2)3 - SO2 - Y$$

$$(2)$$

in welcher

20

25

40

Y die Vinylgruppe oder die ß-Chlorethyl-, ß-Phosphatoethyl- oder ß-Acetyloxyethyl-Gruppe oder bevorzugt die ß-Sulfatoethylgruppe ist.

Bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), die insgesamt 1 bis 6 Sulfogruppen besitzen. Die Farbstoffreste A können ferner weitere übliche faserreaktive Gruppen enthalten.

Farbstoffe mit dem Rest A bzw. die den Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zugrunde liegenden Farbstoffe mit einer Aminogruppe -NHR" sind in der Literatur zahlreich beschrieben, so beispielsweise in den anfangs genannten Offenlegungsschriften und Patentschriften, in der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 076 782A und desweiteren in Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, New York, London, 1972, Band VI, Seiten 213-297.

Alkylgruppen $R^{''}$ sind beispielsweise die n-Butyl-, n-Propyl- und die Ethylgruppe, vorzugsweise die Methylgruppe. Bevorzugt ist $R^{''}$ ein Wasserstoffatorn.

Wichtige Azofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1) sind solche, in denen A einen Rest eines Farbstoffes der Benzol-azo-naphthol-, der Benzol-azo-1-phenyl-5-pyrazolon-, der Benzol-azo-benzol-, der Naphthalin-azo-benzol-, der Benzol-azo-aminonaphthalin-, der Naphthalin-azo-naphthalin-, der Naphthalin-azo-1-phenyl-5-pyrazolon-, der Benzol-azo-pyridon- und der Naphthalin-azo-pyridon-Reihe bedeutet, wobei auch hier die sulfogruppenhaltigen Farbstoffe bevorzugt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit insbesondere wasserlösliche, sulfogruppenhaltige Azofarbstoffe, die die faserreaktive Gruppe Z der allgemeinen Formel (3)

in welcher R^{*}, X und Y die obengenannten Bedeutungen haben, einmal oder zweimal enthalten. Solche Azofarbstoffe der allgemeinen Formel (1) sind beispielsweise Farbstoffe der allgemeinen Formeln (4a), (4b) und (4c)

$$\begin{bmatrix}
D - N = N - \leftarrow E - N = N \xrightarrow{V} K
\end{bmatrix}$$
(4a)

$$\begin{bmatrix}
D - N = N \\
MO_3S
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
N + D \\
SO_3M
\end{bmatrix}$$
(4b)

in welchen

45

50

10

M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, steht,

D jeweils für den Rest einer Diazokomponente steht, die zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können,

E den bivalenten Rest einer kupplungsfähigen und diazotierbaren Verbindung bedeutet,

K der Rest einer Kupplungskomponente ist,

v für die Zahl Null oder 1 steht,

Z ein Rest der allgemeinen Formel (3) ist,

n die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1, ist und der Rest Z an den Rest D oder den Rest K oder im Falle von n = 2 jeweils an D und K bzw. an beide D gebunden ist.

Aromatische Reste D der Diazokomponenten D-NH2, die keine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) tragen, sind beispielsweise solche der Amine der allgemeinen Formeln (5a) und (5b)

$$R^{2}$$
 R^{1}
 NH_{2}
 R^{3}
 $(5a)$
 R^{1}
 $(So_{3}M)_{p}$
 $(5b)$

in welchen

10

15

R¹ ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel -SO2-Y mit Y der obengenannten Bedeutung ist,

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, wie Acetyl und Propionyl, Cyano, Carboxy, Sulfo, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, wie Acetylamino, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist,

p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet (wobei diese Gruppe im Falle von p gleich Null ein Wasserstoffatom bedeutet) und

M die obengenannte Bedeutung hat,

wobei der Benzol- oder Naphthalinkern außerdem in ortho-Stellung zur NH2-Gruppe eine Hydroxygruppe enthalten kann.

Bevorzugt ist hiervon R² gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Brom, Chlor, Carboxy und Sulfo sowie R³ gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy, Sulfo und Acetylamino.

Die Substituenten "Sulfo", "Carboxy", "Phosphato" und "Sulfato" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -SO₃M , Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -COOM , Phosphatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OPO₃M₂ und Sulfatogruppen entsprechend Gruppen der allgemeinen Formel -OSO₃M , jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

Aromatische Amine der allgemeinen Formel D-NH₂ entsprechend den Formeln (5a) und (5b) sind beispielsweise:

2-Amino- oder 4-Aminobenzoesäure, 3-Amino-benzoesäure, 3-Chloranilin-6-carbonsäure, Anilin-2- oder -3oder -4-sulfonsäure, 2,5-Disulfo-anilin, 2,4-Disulfo-anilin, 3,5-Disulfoanilin, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, 2-Amino-anisol-4-sulfonsäure, 2-Amino-anisol-5-sulfonsäure, 4-Amino-anisol-2-sulfonsäure, 2-Ethoxy-anilin-5sulfonsäure. 2-Ethoxy-anilin-4-sulfonsäure, 4-Sulfo-2-aminobenzoesäure, 2,5-Dimethoxy-anilin-4-sulfonsäure, 2,4-Dimethoxyanilin-5-sulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-sulfonsäure, 4-Amino-anisol-3-sulfonsäure, 4-Amino-toluol-3-sulfonsäure, 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure, 2-Chlor-anilin-4-sulfonsäure, 2-Chlor-anilin-5-sulfonsäure, 2-Brom-anilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dichloranilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dimethylanilin-3-sulfonsäure oder -4-sulfonsäure, 3-Acetylamino-6-sulfoanilin, 4-Acetyl-amino-2-sulfo-anilin, 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Naphthylamin-5-sulfonsäure oder -6- oder -8-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)anilin, 2-Sulfo-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Sulfo-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Methoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Methoxy-5-methyl-4-(B-sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2,5-Dimethoxy-4-(B-sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Amino-5-(B-sulfatoethylsulfonyl)-phenol, 2-Amino-4-(B-sulfatoethylsulfonyl)-phenol, 2-Amino-6-(B-sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin-8-sulfonsäure, 2-Amino-8-(B-sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin- 6-sulfonsäure, 2-Amino-5-(\beta-sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin-7-sulfonsäure und 2-Amino-7-(\beta-sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin-5-sulfonsäure.

Aromatische Amine der Diazokomponente Z-D-NH₂ mit dem faserreaktiven Rest Z gehen beispielsweise von aromatischen Aminen der allgemeinen Formeln (6a) und (6b)

$$H = \frac{R^2}{N}$$

$$R^3 \qquad (6a)$$

H
$$-N$$
(S03M)_p
(6b)

15

5

10

aus, in welchen M, p, R["], R² und R³ die oben angegebenen, insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben, wobei der Benzolkern in Formel (6a) und (6b) zusätzlich in ortho-Stellung zur Aminogruppe -NH₂ eine Hydroxygruppe enthalten kann.

Amine der allgemeinen Formeln (6) sind beispielsweise:

1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,5-Diamino-2-methylbenzol-2-sulfonsäure, 1,5-Diamino-4-methylbenzol-2-sulfonsäure, 1,3-Diamino-4-methylbenzol-2-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methyl-benzol, 2,6-Diamino-naphthalin, 2,6-Diaminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Amino-5-methylamino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-5-methylamino-naphthalin-1,7-disulfonsäure und 1,4-Diamino-naphthalin-6-sulfonsäure.

Bevorzugte Reste D sind in den Formeln (4a) und (4b) solche der allgemeinen Formeln (5c) und (5d) bzw. (6c) und (6d)

(5c)

30

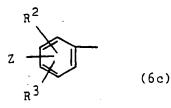
R¹ (SO₃M)_p

(5d)

40

45

35



Z (SO₂M)

(6d)

50

in welchen R^1 , R^2 , R^3 , Z, M und p die obengenanten Bedeutungen haben, und bevorzugte Reste D in Formel (4c) sind solche der allgemeinen Formeln (5e) und (5f) bzw. (6e) und (6f)

$$R^{1}$$

$$R^{3}$$

$$(5e)$$

$$R^{1}$$

$$(SO_{3}M)_{p}$$

$$Z$$

$$R^{2}$$

$$(6e)$$

$$Z$$

$$(SO_{3}M)_{p}$$

$$(6f)$$

in welchen R¹, R², R³, Z, M und p die obengenannten Bedeutungen haben.

Aromatische Reste E einer kupplungsfähigen und diazotierbaren Verbindung der allgemeinen Formel H-E-NH₂ sind beispielsweise solche der allgemeinen Formeln (7a), (7b) und (7c)

30
$$R^2$$
 $(SO_3M)_p$ $(SO_3M)_p$ (Tc)

ab, in welchen

20

25

R², M und p die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methyl- oder Ethylgruppe, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methoxy- und Ethoxygruppe, ein Chloratom, eine Alkanoylaminogruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie die Acetylamino- und Propionylaminogruppe, die Benzoylaminogruppe, die Ureidogruppe, eine Phenylureidogruppe, eine Alkylureidogruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Phenylsulfonylgruppe oder eine Alkylsulfonylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist.

Verbindungen der Formel H-E-NH2 sind beispielsweise:

Anilin, 3-Methylanilin, 3-Chloranilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 3-Methoxyanilin, 3-Methyl-6-methoxyanilin, 3-Aminophenylharnstoff, 3-Acetylamino-6-methylanilin, 2-Amino-4-acetyl-aminobenzol-1-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin, 1-Aminonaphthalin-6- oder -7- oder -8-sulfonsäure, 3-Acetylaminoanilin, 2-Methylanilin, 3-Benzoylamino-anilin, 2,3-Dimethylanilin, 3,5-Dimethylanilin, 1-Amino-2-methoxy-5-acetylamino-benzol, 3-Propionylamino-anilin, 3-Butyrylamino-anilin, 2-Sulfo-5-acetylamino-anilin, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure.

Die Reste K der Kupplungskomponente entstammen vorzugsweise der Anilin-, Naphthalin-, Pyrazolund Acylacetarylid-Reihe; sie können faserreaktive Gruppen besitzen.

Kupplungskomponenten der Formel H-K der Anilin- und Naphthalinreihe sind beispielsweise die Aniline, N-mono- und N,N-disubstituierte Aniline, m-Phenylendiamine und deren Derivate, Naphtholsulfonsäuren, Aminonaphthaline, Naphthole, Hydroxynaphthoesäurederivate, Aminonaphthalinsulfonsäuren oder Aminonaphtholsulfonsäuren.

Kupplungskomponenten der Formel H-K, die keine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) tragen, sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formeln (8a) bis (8g)

CO-CH₃

$$CH_{2}$$

$$CO-NH$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

in welchen

35

R¹, R², R³, p und M die obengenannten Bedeutungen haben,

m für die Zahl Null, 1, 2 oder 3 steht (wobei diese Gruppe im Falle m gleich Null ein Wasserstoffatom bedeutet),

R⁵ Alkylureido mit Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylureido, im Phenylrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy und/oder eine Gruppe -SO₂-Y mit Y der obigen Bedeutung substituiertes Phenylureido, Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, wie beispielsweise Acetylamino und Propionylamino, Cyclohexanoylamino, Benzoylamino oder im Benzolrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy und/oder eine Gruppe -SO₂-Y mit Y der obigen Bedeutung substituiertes Benzoylamino bedeutet,

R⁶ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Brom, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, wie Acetylamino und Propionylamino, ist, R⁷ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, wie Acetylamino und Propionylamino, Ureido oder Phenylureido ist,

R⁸ Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, ist,

R⁹ Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, oder Benzyl oder Phenyl oder durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und/oder Sulfo substituiertes Phenyl ist,

R¹⁰ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, Cyano, Carboxy, Carbalkoxy von 2 bis 5 C-Atomen, wie Carbomethoxy und Carbethoxy, Carbamoyl oder Phenyl und bevorzugt Carbomethoxy oder Carbethoxy und insbesondere Methyl oder Carboxy ist,

T für einen Benzol- oder Naphthalinring steht, bevorzugt ein Benzolring ist.

R* Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, oder ein durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy, oder Cyano substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl ist, bevorzugt Methyl ist, R* Wasserstoff, Sulfo oder eine Sulfoalkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen, wie Sulfomethyl, oder Cyano oder Carbamoyl ist und

R² Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Phènyl oder Sulfophenyl oder durch Hydroxy, Amino, Methoxy, Ethoxy, Carboxy, Sulfo, Acetylamino, Benzoylamino oder Cyano substituiert sein kann, Cyclohexyl, Phenyl oder durch Carboxy. Sulfo, Benzoylamino, Acetylamino, Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Chlor substituiertes Phenyl ist und bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Phenyl, Sulfo oder Sulfophenyl substituiert sein kann, ist.

Verbindungen der allgemeinen Formeln (8) sind beispielsweise: 1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure, 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure, 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure re, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disul-1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure. 2-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 3-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Methyl-amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure oder 2-(3 - und 4 -Sulfophenyl)-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 3-(3 - und 4 -Sulfophenyl)-amino-8hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, N,N-Di-(\(\beta\)-sulfoethyl)-anilin und dessen im Benzolkern durch Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy mono- oder disubstituierten Derivate, N-Ethyl-N-(β-sulfoethyl)-anilin, N-(β-Sulfoethyl)-anilin, N-(ß-Carboxyethyl)-anilin und deren im Benzolkern durch Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy mono- oder disubstituierten Derivate, des weiteren 1-[3 -(β-Chlorethylsulfonyl)-benzoylamino]-3,6-disulfo-8naphthol. 1-[3'-(Vinylsulfonyl)-benzoylamino]-3,6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(Vinylsulfonyl)-benzoylamino]-4,6disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 2-[3'-(ß-Chlorethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 2-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-4.6-disulfonyl fonyi)-benzoylamino]-6-sulfo-8-naphthol, 2-[3'-(Vinylsulfonyl)-benzoylamino]-6-sulfo-8-naphthol, 3-[3'-(β-Chlorethylsulfonyl)-benzoylamino]-6-sulfo-8-naphthol, 3-[3 -(Vinylsulfonyl)-benzoylamino]-6-sulfo-8-naphthol, 3-[N-Methyl-N-(B-sulfatoethylsulfonyl)-2-[N-Methyl-N-(B-sulfatoethylsulfonyl)-amino]-6-sulfo-8-naphthol, $\hbox{$2-[N-Ethyl-N-($\beta-sulfatoethylsulfonyl]-amino]-$6-sulfo-8-naphthol,}\\$ aminol-6-sulfo-8-naphthol, Chlorethylsulfonyl-phenyl)-ureido]-3,6-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -Vinylsulfonyl-phenyl)-ureido]-3,6-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -Vinylsulfonyl-phenyl naphthol, 1-[N'-(3'-Vinylsulfonyl-propyl)-ureido]-3,6-disulfo-8-naphthol, 1-[N'-(3'-B-Chlorethylsulfonyl-phenyl)ureido]-4,6-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -B-Chlo-ureido]-4,6-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -B-Chlo-ureido]-4,0-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -B-Chlo-ureido]-4,0-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -B-Chlo-ureido]-4,0-disulfo-8-naphthol, 1-[N -(3 -B-Chlo-ureido]-4,0-disulfo-8-naphthol, 1-[N rethylsulfonyl-propyl)-ureido]-4,6-disulfo-8-naphthol, 2-[N -(3 -ß-Sulfatoethylsulfonyl-phenyl)-ureido]-6-sulfo-8-naphthol, 2-[N'-(3'-β-Chlorethylsulfonyl-propyl)-ureido]-6-sulfo-8-naphthol, 3-[N'-(3'-β-Chlorethylsulfonylphenyl)ureido]-6-sulfo-8-naphthol und 3-[N'-(3'-Vinylsulfonyl-propyl)-ureido]-6-sulfo-8-naphthol.

Von besonderer Bedeutung hiervon sind sulfogruppenhaltige, gegebenenfalls Azogruppen, wie 1 oder 2 Azogruppen, tragende Kupplungskomponenten, die in o- oder p-Stellung zu einer Hydróxy- und/oder Aminogruppe kuppeln, wie beispielsweise 2-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure oder 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure.

Pyrazolon-Kupplungskomponenten sind beispielsweise 3-Methyl-, 3-Carboxy- und 3-(C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl)-5-pyrazolone, die in 1-Stellung Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Phenoxy, Phenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Sulfo, Benzoyl, Acetyl, Acetylamino, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Carbamoyl oder Sulfamoyl substituiertes Phenyl oder sulfosubstituiertes 1- oder 2-Naphthyl tragen, beispielsweise: 1-(2'-Methoxy-5'-methylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Ciphor-4'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(2'-Sulfophenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'-oder -5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureethylester, 5-Pyrazolon-3-carbonsäureethylester, 5-Pyrazolon-3-carbonsäure, 1-[2'-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-2'-sulfophenyl-3-carboxy-pyrazol-5-on, 1-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-3-carboxy-pyrazol-5-on und 1-(2'-Sulfophenyl)-3-carboxy-pyrazol-5-on.

Pyridonkupplungskomponenten sind beispielsweise 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamido-pyridon-6, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamido-pyridon-6, (4'-Sulfo-1-phenyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamido-pyridon-6, 1-(2'-Sulfoethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-pyridon-6, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-sulfomethyl-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-5-acetyl-pyridon-6, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-acetyl-pyridon-6, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-acet

EP 0 385 426 A1

hydroxy-5-cyanpyridon-6, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-carbonamido-pyridon-6, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-cyano-pyridin, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-carbonamido-pyridin, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-sulfomethyl-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonyl-pyridon-6, 1-Carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonyl-pyridon-6 und 1-(2´-Sulfo-ethyl)-2-hydroxy-4-carboxy-pyridon-6 und Acetoacetyl-arylamid-Kupplungskomponenten sind beispielsweise Acetoacetyl-(2-methoxy-4-sulfo-5-methyl)-anilin, Acetoacetyl-(2,4-dimethoxy-5-methyl)-anilin und Acetoacetyl-(4- β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin.

Als Kupplungskomponenten H-K sind weiterhin besonders zu nennen: 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3.6und 4.6-disulfonsäure sowie deren durch saure Kupplung erhaltene Arylazokupplungsprodukte der allgemeinen Formel (9a)

10

$$MO_3S = N - D^1$$

$$SO_3M$$
(9a)

in welcher

D¹ der Rest einer Diazokomponente, beispielsweise ein Rest der allgemeinen Formel (10a) oder (10b)

R³

oder

30

25

sein kann, worin R1, R2, R3, M und p die oben angegebenen Bedeutungen haben.

(10a)

Einzelne Reste D¹ sind beispielsweise: Phenyl, 2-Sulfo-phenyl, 3-Sulfo-phenyl, 4-Sulfo-phenyl, 2,4-Disulfo-phenyl, 2,5-Disulfo-phenyl, 3,5-Disulfo-phenyl, 1,5-Disulfo-naphth-2-yl, 4,8-Disulfo-naphth-2-yl, 3,6,8-Trisulfo-naphth-1-yl, 4,6,8-Trisulfo-naphth-1-yl, 4-Sulfo-naphth-1-yl, 4-Sulfo-naphth-1-yl, 4-Sulfo-naphth-1-yl, 4-Sulfo-naphth-1-yl, 4-Acetylamino-phenyl, 4-Acetylamino-2-sulfo-phenyl, 5-Acetylamino-2-sulfo-phenyl, 4-Nitro-phenyl, 4-Nitro-2-sulfo-phenyl, 6-Acetylamino-4,8-disulfo-naphth-2-yl, 4-(\(\beta\)-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3-(\(\beta\)-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl.

Kupplungskomponenten, die erfindungsgemäß die faserreaktive Gruppe der Formel (3) enthalten bzw. in die die faserreaktive Gruppe, gegebenenfalls erst nach der Kupplungsreaktion, eingeführt werden kann, sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formeln (11a) bis (11h) bzw. deren Z'-freien Vorprodukte:

45

50

5 HO
$$R'' - Z1$$
 $R'' - Z1$ $R^2 - R'' - Z1$ $R^3 - Z$ (11a) (11c)

25 OH
$$R^2$$
 R'' R^2 R'' R^3 (11e) R^3 R^3 R^4 R^4

45 in welchen

R["], R², R³, R¹⁵, T, M, p. R^x, R^y und D² die obengenannten, insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben. B Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl oder Phenethyl oder Phenyl oder im Benzolrest durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, Cyano, Sulfo, Carboxy, Acetyl, Nitro, Carbamoyl und/oder Sulfamoyl substituiertes Benzyl, Phenylethyl oder Phenyl ist, wobei im Fall von "Benzyl" und "Phenethyl" die Gruppe

50 -N(R")-Z¹ an den Benzolkern gebunden ist, Z¹ ein Rest der allgemeinen Formel (3a)

$$CO - NH - (CH_2)_3 - SO_2 - Y$$
 $CO - NH - (CH_2)_3 - SO_2 - Y$
 $CO - NH - (CH_2)_3 - SO_2 - Y$
 $CO - NH - (CH_2)_3 - SO_2 - Y$

mit X und Y der obengenannten Bedeutung ist und D² der Rest einer Diazokomponente mit der faserreaktiven Gruppe der allgemeinen Formel (3) ist und bevorzugt einen Rest der allgemeinen Formel (12)

$$\begin{array}{c|c}
R^2 & R'' \\
N - z^1 \\
R^3
\end{array}$$
(12)

mit R⁴, R², R³ und Z¹ der oben angegebenen Bedeutung darstellt.

10

15

20

25

Reste K in den allgemeinen Formeln (4a) und (4b) sind bevorzugt die monovalenten Reste der Verbindungen der obengenannten allgemeinen Formeln (11a) bis (11h), wobei die zur Azogruppen führende freien Bindung in Formel (11a) in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe steht, die bevorzugt in alpha-Stellung an den Naphthalinrest gebunden ist und in Formel (11b) sich in para-Stellung zur Gruppe -N(R")-Z¹ und in Formel (11c) in ortho-Stellung oder bevorzugt in para-Stellung zur Gruppe -N(R")-Z¹ befindet. Bevorzugt sind hiervon die Reste der allgemeinen Formeln (11i), (11j), (11k), (11m) und (11n)

HO
$$R''$$
 $N - Z^1$
 $SO_3M)_p$
 $SO_3M)_p$

50
$$MO_3S$$
 $N = N - D^2$ $N =$

in welchen die einzelnen Formelglieder die obengenannten, insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben.

Die obengenannten Kupplungskomponenten der allgemeinen Formein (11a) und (11d) bis (11h) können aus ihren Z¹-freien Ausgangsverbindungen, d. h. denjenigen Amino-Ausgangsverbindungen, die anstelle der Gruppe -N(R″)-Z¹ die Gruppe -N(R″)-H besitzen, durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel X-Z¹ mit X und Z¹ der obengenannten Bedeutung hergestellt werden. Hingegen sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (11b) und (11c) als Kupplungskomponenten selbst nicht dienlich. Sie müssen in Form ihrer Z¹-freien Aminoverbindungen als Kupplungskomponenten eingesetzt werden; nach der Kupplungsreaktion kann in der so gebildeten Azoverbindung der faserreaktive Rest Z¹ durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel X-Z¹ eingeführt werden. Diese Methode kann auch bei den Z¹-freien Amino-Ausgangsverbindungen der Verbindungen (11a) und (11d) bis (11h) gewählt werden.

Sofern die erfindungsgemäßen Azoverbindungen in der Diazokomponente D den faserreaktiven Rest der allgemeinen Formel (3) enthalten, kann der Rest K auch als faserreaktive Gruppe einen anderen, bekannten faserreaktiven Rest besitzen. Dieser kann in die aminogruppenhaltigen Ausgangs-Kupplungskomponenten entweder nach der Kupplungsreaktion oder vor der Kupplungsreaktion durch Umsetzung mit dem entsprechenden, bekannten faserreaktiven Acylierungsmittel nach bekannten Methoden eingeführt werden.

Reste K in der allgemeinen Formel (4c), an die ein metallkomplex-bindendes Sauerstoffatom gebunden ist und die gegebenenfalls die Gruppe Z enthalten, sind insbesondere solche der Formeln (13a) bis (13f)

$$z_{0}$$
 z_{0}
 z_{0

45
 NH_2 NH_2 N N

55

$$NH_2$$

$$N = N - D^2$$

$$MO_3S$$

$$SO_3M$$

$$(13f)$$

in welchen Z° eine der Bedeutungen von R¹ oder Z besitzt und die anderen Formelglieder eine der obengenannten Bedeutungen haben.

Aromatische Diamine aus dem Rest der Formel (12) sind beispielsweise:

1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,5-Diamino-4-methyl-benzol, 1,5-Diamino-4-methyl-benzol-2-sulfonsäure, 1,5-Diamino-4-methyl-benzol-2-sulfonsäure, wobei in allen diesen Diaminoverbindungen die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe durch den faserreaktiven Rest Z¹ substituiert ist.

Bevorzugte Reste D² der Formel (12) sind beispielsweise die Reste der Formeln (12a), (12b) und (12c)

$$SO_3M$$
 $NH - Z^2$
 SO_3M
 $(12a)$
 MO_3S
 $NH - Z^2$
 MO_3S
 $NH - Z^2$
 MO_3S
 MO_3S

40 in welchen Z2 ein Rest der Formel (3b)

20

mit X und M der obigen Bedeutungen ist, wobei X bevorzugt ein Fluoratom ist.

Faserreaktive Diazokomponentenreste D² sind auch solche, die eine andere faserreaktive Gruppe als die Gruppe Z enthalten. Solche Reste D² sind beispielsweise 4-(2-m-Sulfophenylamino-4-fluor- oder -chlor-striazin-6-yl)-amino-2-sulfo-phenyl, 4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 4-Vinylsulfonyl-phenyl.

EP 0 385 426 A1

Kupplungskomponenten, die den Verbindungen der allgemeinen Formeln (11a) bis (11h) entsprechen und die anstelle des Restes Z¹ ein Wasserstoffatom besitzen, in deren freie Aminogruppe, erforderlichenfalls erst nach beendeter Kupplung, der Rest Z¹ eingeführt werden kann, sind beispielsweise: 1-(3 - oder 4 -Aminophenyl)-, 1-(2 -Sulfo-5 -aminophenyl)-und 1-(2 -Methoxy-5 -aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-(3 - oder 4 -Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(6 -Amino-4 ,8 -disulfonaphthyl-2)-3-carboxy-5-pyrazolon.

Bevorzugte faserreaktive Kupplungskomponenten entsprechend den Formeln (13a) und (13b) sind beispielsweise Verbindungen der Formeln (14a) bis (14f):

OH

NH -
$$Z^2$$

NH - Z^2

OH SO₃M OH SO₃M
$$= Z^2$$
 OH $= Z^2$ $= Z^2$

$$CH_3$$
 $CONH_2$ OCH_2 $OCH_$

in welchen M und Z² die obengenannten Bedeutungen haben.

Von den erfindungsgemäßen Azofarbstoffen der allgemeinen Formel (1) können insbesondere die Mono- und Disazoverbindungen der allgemeinen Formeln (15), (16a), (16b), (16c), (16d), (16e), (16f) und (17) hervorgehoben werden:

$$D^{3} - N = N - D^{4}$$

$$MO_{3}S$$

$$SO_{3}M$$
(15)

$$D^{3} - N = N - N = N - N - Z^{1}$$

$$(S0_{3}M)_{p} (S0_{3}M)_{p}$$
(16a)

$$D^{3} - N = N - E^{1} - N = N$$

$$MO_{3}S$$

$$SO_{3}M$$

$$(16b)$$

$$D^{3} - N = N - (E^{1} - N = N)$$
 $MO_{3}S$
 R^{+}
 $(16c)$

$$D^{3} - N = N - E^{1} - N = N \rightarrow V - NH - Z^{3}$$
 (16d)

$$D^2 - N = N - K^2$$
 (16e)

$$D^1 - N = N - K^3$$
 (16f)

$$R^{1} = N = N - K^{4} - Z$$

$$R^{2} = R^{3}$$

$$(17)$$

In diesen Formeln bedeuten:

In Formel (15) haben D³ und D⁴ zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen und jedes ist ein Rest einer Diazokomponente, von denen mindestens eine eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3), in welcher R˚ für ein Wasserstoffatom steht, bevorzugt eine faserreaktive Gruppe Z¹ oder Z², enthält, Z¹ besitzt die obengenannte Bedeutung oder ist bevorzugt eine Gruppe Z² und M hat die obengenannte Bedeutung; bevorzugt sind D³ und D⁴, zueinander gleich oder voneinander verschieden, jedes ein Rest D¹ oder D² entsprechend den obengenannten und definierten allgemeinen Formeln (10a) und (10b) bzw. (12), insbesondere bevorzugt ein Mono-oder Disulfophenyl- oder Mono-, Di- oder Trisulfonaphthyl-Rest bzw. ein Rest der Formel (12A)

$$NH - Z^{3}$$

$$(SO_{3}M)_{p}$$
(12A)

in welcher

10

15

20

35

55

Z³ ein Rest der oben definierten Formel (3a) oder bevorzugt der Formel (3b) ist und

p und M die obengenannten Bedeutung haben; in Formel (16a) haben D^3 . p. $R^{''}$ und Z^1 die obengenannten Bedeutungen, wobei $R^{''}$ bevorzugt ein Wasserstoffatom ist und D^3 bevorzugt ein Rest D^1 der Formel (10a) oder (10b) ist, insbesondere bevorzugt ein Monosulfo- oder Disulfophenyl- oder ein Monosulfo-, Disulfo- oder Trisulfonaphthylrest ist;

in den Formeln (16b), (16c) und (16d) haben D3, M und v die obengenannten Bedeutungen, wobei

D³ bevorzugt ein Rest D¹ der Formel (10a) oder (10b) ist, insbesondere bevorzugt ein Monosulfo- oder Disulfophenyl- oder ein Monosulfo-, Disulfo- oder Trisulfonaphthylrest ist,

E' ist ein Rest der Formel (7A)

in welcher R^a und R*, zueinander gleich oder voneinander verschieden, jedes ein Wasserstoffatom, die Methyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeutet,

Rº ist die Acetylamino- oder Ureidogruppe und

45

50

R ist ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe;

in Formel (16e) ist D2 ein Rest der obenangegebenen und definierten allgemeinen Formel (12), wobei im Rest Z¹ der Rest R" bevorzugt ein Wasserstoffatom ist und Z¹ insbesondere bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel (3b) ist, und K2 einen Rest der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (8a), (8b), (8d) oder (8e) bedeutet;

in Formel (16f) bedeutet D¹ einen Rest der allgemeinen Formel (10a) oder (10b) und K³ einen Rest der allgemeinen Formel (14a) bis (14f);

in Formel (17) bedeutet D5 einen Benzol- oder Naphthalinkern, R1, R2 und R3 haben die obengenannten, insbesondere bevorzugten Bedeutungen, wobei im Falle, daß D5 für einen Naphthalinkern steht, R2 ein Wasserstoffatom und R3 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet, die Oxygruppen an D5 und K4 stehen in ortho-Stellung zur Azogruppe, K4 ist ein Naphthalinkern, der durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert sein kann, bevorzugt substituiert ist, und Z die obengenannte faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3a) ist oder bevorzugt eine Gruppe der Formel -NH-Z² mit Z² der Bedeutung der

allgemeinen Formel (3b) ist. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich in üblicher Weise der Synthese von Farbstoffen herstellen, beispielsweise durch Umsetzung von für die entsprechende Farbstoffklasse dem Fachmann geläufigen Farbstoffvorprodukten mit den für diese Farbstoffklasse üblichen Synthesemethoden, wobei mindestens eine dieser Farbstoffvorprodukte eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthält. So können beispielsweise Mono- und Disazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1) durch Umsetzung von deren Diazo- und Kupplungskomponenten in der hierfür üblichen Verfahrensweise der Diazotierung und Kupplung synthetisiert werden, wobei die Diazo- oder Kupplungskomponente oder beide (jeweils) eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthalten. Im Falle der Synthese von Disazofarbstoffen kann bereits die Diazo- oder Kupplungskomponente die zweite Azogruppierung gebunden enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Diazokomponenten sind die für faserreaktive Azofarbstoffe üblichen aromatischen carbocyclischen und heterocyclischen Aminoverbindungen, die gegebenenfalls die faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthalten, und die zur Synthese von faserreaktiven Azofarbstoffen üblichen Kupplungskomponenten, beispielsweise der Naphthol-, Anilin-, Naphthylamin-, Aminonaphthol-, Pyrazolon- und Pyridonreihe, wobei gegebenenfalls die Kupplungskomponente die faserreaktive Gruppe der allgemeinen-Formel (3) enthält. Solche Diazo- und Kupplungskomponenten sind beispielsweise die anfangs zahlreich beschriebenen Verbindungen, die den allgemeinen Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) und (14) entsprechen bzw. sich davon ableiten.

Die Diazotlerungs- und Kupplungsreaktionen erfolgen in üblicher Weise, so die Diazotlerung in der Regel bei einer Temperatur zwischen -5°C und + 15°C und einem pH-Wert unterhalb von 2 mittels einer starken Säure und Alkalinitrit in bevorzugt wäßrigem Medium und die Kupplungsreaktion in der Regel bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 4,5 im Falle der aminogruppenhaltigen Kupplungskomponente und bei einem pH-Wert zwischen 3 und 7,5 im Falle der hydroxygruppenhaltigen Kupplungskomponente und bei einer Temperatur zwischen 0 und 25°C, ebenso bevorzugt in wäßrigem Medium.

Die neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können ebenfalls erfindungsgemäß in der Weise hergestellt werden, daß man ein Cyanurhalogenid, wie Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid, mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formei (18)

$$A \xrightarrow{R'' \mid N-H \mid n} (18)$$

in welcher A, R" und n die obengenannten Bedeutungen haben, und einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19) H2N-Z*

mit Z* der obengenannten Bedeutung in beliebiger Folge umsetzt. So kann man zunächst eine Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18) mit dem Cyanurhalogenid zur Dihalogentriazinylaminoverbindung der allgemeinen Formel (20)

mit A, X, R" und n der obengenannten Bedeutung umsetzen, und diese wird durch Reaktion mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19) in äquivalenter Menge in den Endfarbstoff (1) übergeführt, oder man reagiert zunächst eine Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19) mit dem Cyanurhalogenid zur Dihalogentriazinylaminoverbindung der allgemeinen Formel (21)

15

25

mit R", X und Y der obengenannten Bedeutung und setzt diese in äquivalenter Menge mit der Verbindung der allgemeinen Formel (18) zum Endfarbstoff (1) um. Die Kondensationsreaktionen zwischen Cyanurhalogenid bzw. den Dihalogentriazinylaminoverbindungen (20) und (21) mit den Aminoverbindungen (18) und/oder (19) können in der üblichen Weise der Umsetzung eines Cyanurhalogenids bzw. einer Dihalogentriazinylaminoverbindung mit Aminoverbindungen erfolgen, so in organischem oder bevorzugt wäßrigorganischem Medium, insbesondere bevorzugt in wäßrigem Medium unter Zusatz säurebindender Mittel, wie

Alkali- oder Erdalkalicarbonaten, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonaten oder -hydroxiden oder Alkali- acetaten, wobei die Alkali- und Erdalkalimetalle vorzugsweise Natrium, Kalium oder Calcium sind. Säurebindende Mittel sind ebenso tertiäre Amine, wie beispielsweise Pyridin, Triethylamin oder Chinolin. Sofern diese Kondensationsreaktionen in organischem oder wäßrig-organischem Medium erfolgen, ist das (anteilige) organische Lösemittel Aceton, Dioxan oder Dimethylformamid.

Die Kondensationsreaktionen zwischen Cyanurfluorid und den Aminoverbindungen erfolgen in der Regel bei einer Temperatur zwischen -10°C und +10°C, vorzugsweise zwischen -5°C und +5°C, sowie bei einem pH-Wert zwischen 1,0 und 7,0, bevorzugt zwischen 4 und 5. Die Umsetzung der Difluortriazinylaminoverbindungen der allgemeinen Formel (20) oder (21) mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18) bzw. (19) erfolgt beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 0 und 50°C, bevorzugt zwischen 10 und 30°C, und bei einem pH-Wert zwischen 2 und 8, bevorzugt zwischen 5 und 7, wobel darauf zu achten ist, daß die faserreaktive Gruppierung im schwach alkalischen Bereich nicht geschädigt wird. Die Kondensationsreaktionen mit dem Cyanurhalogenid erfolgen unter gleichen Bedingungen, jedoch bei 10 bis 20°C höheren Temperaturen.

Bei der erfindungsgemäßen Synthese von Schwermetallkomplex-Azofarbstoffen, beispielsweise solchen entsprechend der allgemeinen Formeln (4c) und (17), geht man in der Regel von solchen schwermetallfreien Azoverbindungen aus, die in der Kupplungskomponente eine phenolische oder naphtholische Hydroxygruppe in ortho-Stellung bzw. vicinaler Stellung zur Azogruppe gebunden enthalten und deren Diazokomponentenrest in ortho-Stellung zur Azogruppe ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe oder eine niedere Alkoxygruppe, wie Methoxygruppe, gebunden enthält und die zudem einen Acylaminorest gebunden enthalten, wie einen Acetylaminorest entsprechend der allgemeinen Formel -N(R")-Acyl , in welcher Acyl für den Acylrest einer organischen Säure, wie einer niederen Alkancarbonsäure, steht und R" die obengenannte Bedeutung besitzt, so beispielsweise von einer Ausgangsverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (22)

$$R^{1} - D^{5} - N = N - K^{4} - N - CO - CH_{3}$$

$$R^{2} / R^{3}$$
(22)

aus, in welcher R¹, R², R³, D⁵, K⁴ und R″ die obengenannten Bedeutungen haben und W ein Wasserstoffatom oder eine in ortho-Stellung zur Azogruppe an D⁵ gebundene Hydroxy- oder Methoxygruppe ist, und setzt diese acylaminogruppenhaltige Ausgangs-Azoverbindung analog bekannten und üblichen Verfahrensweisen mit einem Schwermetall-abgebenden Mittel, wie einem Schwermetallsalz, um oder unterwirft sie im Falle der Bildung eines Kupferkomplex-Azofarbstoffes auch einer auf üblichem Wege durchzuführenden oxidativen oder entalkylierenden Kupferungsreaktion. Die nun erhaltenen Schwermetallkomplex-Azoverbindungen mit der Acylaminogruppe können sodann analog bekannten Verfahrensweisen unter Verseifung (Hydrolyse) der Acylaminogruppe zur Aminogruppe mit Cyanurfluorid und der faserreaktiven Aminoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (19) zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (1) umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe, die als Gruppen -SO₂-Y β-Sulfatoethylsulfonyl- oder β-Phosphatoethylsulfonyl-Gruppen besitzen, können erfindungsgemäß auch so hergestellt werden, daß man einen Farbstoff, der die Gruppe der allgemeinen Formel (1) mit obiger Bedeutung enthält, in welcher jedoch eine oder mehrere der Formelreste Y eine β-Hydroxyethyl-Gruppe darstellen, analog bekannten Verfahrensweisen mit einem Sulfatisierungsmittel bzw. Phosphatisierungsmittel, wie konzentrierter Schwefelsäure und Schwefeltrioxid enthaltender Schwefelsäure bzw. wäßriger konzentrierter Phosphorsäure und Polyphosphorsäure, umsetzt, wobei die Sulfatisierung in der Regel bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 25 °C und die Phosphatisierung bei einer Temperatur zwischen 20 und 100 °C erfolgt.

Die Ausgangsfarbstoffe mit den ß-Hydroxyethylsulfonyl-Gruppen sind analog den obigen Angaben zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe synthetisierbar, indem man entweder entsprechende Farbstoffvorprodukte einsetzt, die diese ß-Hydroxyethylsulfonyl-Gruppe(n) enthalten, oder einen Amino-Farbstoff der allgemeinen Formel (18) und eine Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19), in welcher jedoch Y für die ß-Hydroxyethyl-Gruppe steht, mit einem Cyanurhalogenid gemäß den obigen Reaktionsbedingungen umsetzt.

Erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1), in welchen eine oder mehrere der Formelreste Y eine Vinylgruppe darstellen, können erfindungsgemäß auch aus Farbstoffen entsprechend der allgemeinen Formel (1) erhalten werden, bei denen mindestens eine der Formelreste Y eine β-Sulfatoethyl- oder β-Halogenethyl-Gruppe bedeuten, indem man die β-Sulfatoethyl- oder β-Halogenethyl-Gruppe durch Behandlung mit einem wäßrigen Alkali, wie beispielsweise Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid, so in wäßrigen Medium bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C und einem pH-Wert von 9 bis 11, zur Vinylgruppe überführt.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (19) sind bisher noch nicht beschrieben. Sie lassen sich herstellen, indem man γ -(β -Hydroxyethylsulfonyl)-propylamin in zweifach molarer Menge mit 5-Nitrobenzol-1,3-di-(carbonsäurechlorid) in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9,5 und bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C umsetzt und die so erhaltene Nitrobenzol-Verbindung, gemäß üblicher Verfahrensweise der Reduktion einer aromatischen Nitrogruppe zur Aminogruppe, wie beispielsweise durch katalytische Reduktion mittels Wasserstoff an einem metallischen Katalysator, wie beispielsweise Raney-Nickel, in beispielsweise wäßrigem Medium, zur Anilinverbindung (19) mit Y gleich den β -Hydroxyethyl-Gruppen reduziert.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (19), in welchen die Y für die B-Hydroxyethyl-Gruppen stehen, können in an und für sich bekannter Verfahrensweise in die faserreaktiven Verbindungen mit Y gleich den entsprechenden faserreaktiven Gruppierungen einer der anfangs angegebenen Bedeutungen übergeführt werden, so beispielsweise in deren Esterderivate mit Y gleich der Sulfato-, Phosphato- oder Acetyloxy-Gruppe durch Umsetzung mit beispielsweise 100%iger Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid enthaltender Schwefelsäure bzw. mit konzentrierter Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure bzw. mittels Eisessig.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) eignen sich als faserreaktive Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Fasern, insbesondere von Baumwolle, ebenso auch für synthetische oder natürliche Polyamidfasern wie Wolle. Als Färbeverfahren eignen sich die bekannten Färbe- und Druckverfahren für faserreaktive Farbstoffe, insbesondere solche für faserreaktive

Farbstoffe, die eine Kombination aus den faserreaktiven Gruppen der Fluortriazin- und Vinylsulfonreihe besitzen. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Farbstoffe bei 20 bis 40°C und im Klotz-Kaltverweilverfahren mit Vorteil anwendbar. Die Applikation ist in einem weiten Temperaturbereich möglich, und die Farbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Farbtiefe und einen hohen Fixiergrad aus.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der treien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Alkalimethallsalze wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Der Formelrest Z^x, der sich in den Formeln der nachstehenden Beispiele findet, bedeutet die 3,5-Di-{carbonsäure-[γ-(β΄-sulfatoethylsulfonyl)-propylamid]}-phenyl-Gruppe entsprechend der nachstehend in Form der freien Säure angegebenen allgemeinen Formel (25), und der Rest Z^v bedeutet den 3.5-Di-[carbonsäure-(γ-vinylsulfonyl)-propylamid]-phenyl-Rest entsprechend der nachstehend angegebenen Formel (26):

$$\begin{array}{c} \text{CO-NH-} (\text{CH}_2)_3 \text{-so}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{-oso}_3 \text{H} \\ \\ \text{CO-NH-} (\text{CH}_2)_3 \text{-so}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{-oso}_3 \text{H} \end{array}$$

CO-NH-(CH₂)₃-SO₂-CH=CH₂

$$CO-NH-(CH2)3-SO2-CH=CH2$$

$$CO-NH-(CH2)3-SO2-CH=CH2$$

Die für die erfindungsgemäßen Verbindungen angegebenen Absorptionsmaxima (λ_{max}) im sichtbaren Bereich wurden anhand derer Alkalimetallsalze in wäßriger Lösung ermittelt. In den Tabellenbeispielen sind die λ_{max} -Werte bei der Farbtonangabe in Klammern gesetzt; die Wellenlängenangabe bezieht sich auf nm.

Beispiel A

20

25

35

40

45

50

Die Ausgangsverbindung der Formel (19A)

wird wie folgt hergestellt:

In 750 Teile 3-Amino-propan-1-ol leitet man bis zur Bildung des Hydrochlorids etwa 365 Teile Chlorwasserstoff ein. In das noch flüssige Hydrochlorid werden bei 70 bis 85 C langsam 1190 Teile Thionylchlorid gegeben. Das nunmehr schwer rührbare Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde gerührt und danach in

EP 0 385 426 A1

600 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung gibt man langsam unter Einhaltung eines pH-Wertes von 11 bis 11,5 mittels Natronlauge und einer Temperatur von höchsten 60° C in eine Lösung von 780 Teilen Thioglykol und 400 Teilen Natriumhydroxid in 1500 Teilen Wasser. Man rührt noch einige Zeit bei etwa 50 $^{\circ}$ C nach und destilliert sodann das Wasser unter reduziertem Druck ab. digeriert den Rückstand in 1500 Volumenteilen Methanol, filtriert von Ungelöstem ab und isoliert nach Entfernen des Lösemittels aus dem Rückstand das $_{\gamma}$ -(β' -Hydroxyethyl-thio)-propylamin durch fraktionierte Destillation bei 132-140 $^{\circ}$ C/3 mbar.

270 Teile dieser Verbindung werden in 243 Teilen einer 30%igen Salzsäure gelöst. Man gibt 2 Teile Natriumwolframat hinzu und anschließend langsam 395 Teile 35%iges wäßriges Wasserstoffperoxid, wobei die stark exotherme Reaktion unterhalb 98 C gehalten wird.

Nach dem Abkühlen wird der erhaltene Ansatz des Hydrochlorids des γ -(β -Hydroxyethylsulfonyl)-propylamins mit 200 Teilen Wasser versetzt. Man stellt mit Natronlauge einen pH-Wert von 9 ein und gibt eine Lösung von 236 Teilen 5-Nitrobenzol-1,3-di-(carbonsäurechlorid) mit 240 Volumenteilen Aceton unter Einhaltung eines pH-Wertes von 7 bis 9 mittels Natronlauge und einer Temperatur von etwa 30°C hinzu. Nach Beendigung der Reaktion kühlt man den Ansatz auf 0 bis 5°C ab und isoliert das gebildete 5-Nitrobenzol-1,3-di-{carbonsäure-[γ -(β -hydroxyethylsulfonyl)-propylamid]} durch Filtration; es besitzt einen Schmelzpunkt von 101-104°C.

Die erhaltene Nitrobenzol-dicarbonsäureamid-Verbindung wird in 1200 Teilen Wasser suspendiert und katalytisch mit Wasserstoff und Raney-Nickel bei 25 bis 60°C und einem Wasserstoffüberdruck von etwa 40 bar zur Aminoverbindung der Formel (19A) reduziert. Nach beendeter Reduktion wird der Katalysator abfiltriert. Die Verbindung (19A) kristallisiert beim Abkühlen des Filtrats auf 0 bis 5°C aus. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 145 bis 147°C und ist dünnschichtchromatographisch einheitlich.

Beispiel B

25

40

Das unter Beispiel A hergestellte 5-Aminobenzol-1,3-bis- $[\gamma-(\beta'-hydroxyethylsulfonyl)-N-propyl-carbonsäureamid] kann in dessen faserreaktiven Derivate, wie beispielsweise deren Bis-sulfato-, -phosphato- oder -acetyloxy-Verbindung, auf übliche Weise übergeführt werden, so beispielsweise durch Umsetzung in 100%iger Schwefelsäure oder 100%iger Phosphorsäure oder in Eisessig.$

Sowohl die ß-Hydroxyethylsulfonyl- als auch die ß-Sulfato-, ß-Phosphato- und ß-Acetyloxyethylsulfonyl-Verbindungen dieses 5-Nitro-benzol-1,3-dicarbonsäureamids dienen als Diazokomponente für die Synthese der erfindungsgemäßen Farbstoffe. Wird die ß-Hydroxyethylsulfonyl-Verbindung gemäß Formel (19A) als Diazokomponente in die Synthese der erfindungsgemäßen Farbstoffe eingesetzt, so lassen sich analog zu bekannten Verfahrensweisen die ß-Hydroxyethylsulfonyl-Gruppen entweder in Zwischenverbindungen während der Synthese des Azofarbstoffes oder im fertiggestellten Azofarbstoff selbst in die entsprechenden ß-Sulfato-, ß-Phosphato- oder ß-Acetyloxy-Derivate überführen.

Beispiel 1

Zu 17,3 Teilen einer salzsauer diazotierten Anilin-4-sulfonsäure gibt man bei 5°C 31,6 Teile einer Suspension von 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser. Man kuppelt während 8 Stunden bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2 und fügt anschließend eine Lösung des Diazoniumsalzes aus 92,2 Teilen des sekundären Kondensationsproduktes aus 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, Cyanurfluorid und 3,5-Bis-[y-(ß'-sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin hinzu. Man stellt mit Natriumcarbonat den pH-Wert auf 5 bis 6 und führt die Kupplungsreaktion innerhalb dieses pH-Bereiches und einer Temperatur von etwa 20°C durch. Anschließend wird die erhaltene Syntheselösung unter reduziertem Druck bei 60°C eingedampft.

Es wird ein schwarzes, elektrolythaltiges Pulver des Alkalimetallsalzes der Verbindung der Formel

HO₃S
$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$(\lambda_{max} = 598 \text{ nm})$$

mit Z^x der obengenannten Bedeutung erhalten, das nach den üblichen Färbeverfahren für faserreaktive Farbstoffe bspw. Baumwolle in echten marineblauen Tönen färbt. Von den Echtheiten können insbesondere die Wasch- und Schweißlichtechtheiten hervorgehoben werden.

Beispiel 2

10

15

Zur Herstellung einer erfindungsgernäßen Disazoverbindung geht man analog dem Beispiel 1 von einer Monoazoverbindung aus Anilin-4-sulfonsäure als Diazokomponente und 1-Amino- 8-naphthol-3,6-disulfonsäure als Kupplungskomponente aus und fügt zu der salzsauren Lösung dieser Monoazoverbindung die Lösung des Diazoniumsalzes aus 93,9 Teilen des sekundären Kondensationsproduktes aus 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, Cyanurchlorid und 3,5-Bis-[γ-(β'-sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin hinzu. Die Kupplungsreaktion wird sodann bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6, wie im Beispiel 1 angegeben, durchgeführt.

Man erhält den erfindungsgemäßen Farbstoff als Natriumsalz; er besitzt, in Form der freien Säuren geschrieben, die Formel

$$HO_3S$$
 HO_3S HO_3S HO_3S $(\lambda_{max} = 598 \text{ nm})$

mit Z^x der obengenannten Bedeutung und zeigt sehr gute Farbstoffeigenschaften. Bei Anwendung von für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren liefert er auf den in Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, marineblaue Färbungen und Drucke mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 3

45

55

Zur Überführung des erfindungsgemäßen Farbstoffes von Beispiel 2 in dessen Vinylsulfonylform löst man ihn in Wasser von 15 bis 20 °C und stellt die Lösung mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,5 ein. Der pH-Wert fällt nach kurzer Zeit auf etwa 9, was die Abspaltung der Sulfatogruppen anzeigt. Geht der pH-Wert nicht weiter zurück, ist die Abspaltung der Sulfatogruppen vollständig; dies benötigt etwa 15 Minuten. Man stellt die Lösung sodann mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 und salzt den Farbstoff durch Zugabe von Kaliumchlorid aus.

Der erfindungsgemäße Farbstoff besitzt, in Form der freien Säure geschrieben, die Formel

$$_{10_{3}S}$$
 $_{10_{3}S}$ $_{1$

mit Z^v der obengenannten Bedeutung der erfindungsgemäße Farbstoff besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und färbt nach dem für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren bspw. lose Fasermaterialien in einem schönen marineblauen Farbton mit guten Echtheitseigenschaften, die denen des Farbstoffs des Beispiels 2 entsprechen.

Beispiele 4 bis 16

10

20

25

45

50

55

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (A)

$$D - N = N$$

$$HO_3S$$

$$SO_3H$$

$$HO_3S$$

$$NH - Z \times MH$$

$$(A)$$

worin Z^x den Rest der früher angegebenen Formel (25) und X gleich Fluor oder Chlor ist, sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 1 unter Anwendung der auf 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure als bivalenter Kupplungskomponente sauer angekuppelten Diazokomponente D-NH₂, der 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem der allgemeinen Formel (19) entsprechenden Amin H₂N-Z^x herstellen. Diese neuen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

Bsp.	Rest D	Rest X	Farbton
8 9 10 11 12 13	2-Chlor-4-sulfophenyl dito 2-Chlor-4,6-disulfophenyl dito 4-Chlor-2-sulfophenyl dito 1,5-Disulfonaphth-2-yl dito 4-(R-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl dito	Fluor Chlor Fluor Chlor Fluor Chlor Fluor Chlor Fluor Chlor	grünstichig marineblau (615) grünstichig marineblau (615) grünstichig marineblau (618) marineblau marineblau marineblau grünstichig marineblau (610) grünstichig marineblau (612) marineblau (604) marineblau
14 15 16	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-phenyl 5-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-phenyl dito	Fluor Chlor Fluor	grünstichig marineblau (624) grünstichig marineblau (615) grünstichig marineblau (615)

20

25

30

18.8 Teile 1.3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure werden unter starkem Rühren bei 0°C mit 14 Teilen wird der all-Wart zwiechen Natriumgarhagstägeung wird der all-Wart zwiechen angegebet Durch Zugshe einer währigen Natriumgarhagstägeung wird der all-Wart zwiechen 18.8 Telle 1.3-Phenylendiamin-4-suitonsaure werden unter starkem Hunren bei U.C. mit 14 Tellen unter starkem Hunren bei U.C. mit 14 Tellen unter starkem Hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 14 Tellen verden en starkem hunren bei U.C. mit 1 Cyanurluorid umgesetzt. Durch Zugabe einer waßrigen Natriumcarbonatiosung wird der pH-Wert zwischen 4 und 5 gehalten. Anschließend werden 64 Teile 3.5-Bis-[7-(β -sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]anilio hei 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. Das erheltene sekundäre Kondensa-4 und 5 gehalten. Anschließend werden 64 Teile 3,5-Bis-tγ-(β -sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarponyllamilin bei 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. Das erhaltene sekundäre Kondensationille bei 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. Das erhaltene sekundäre kondensationille bei 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. Das erhaltene sekundäre kondensationille bei 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. anilin bei 20 C und einem ph-wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. Das emaltene sekundare kondensationsprodukt wird sodann in üblicher Weise nach Zugabe von Salzsäure mit Natriumnitrit bei einer tionsprodukt wird sodann in üblicher Weise nach Zugabe von Salzsäure mit Natriumnitrit bei einer tionsprodukt wird sodann in üblicher Weise nach Zugabe von Salzsäure mit Natriumnitrit bei einer Tomporativ mischen D und 5°C diesotiert. Die erhaltene Diesoniumgestellichen wird zu einer Suschen Dund 5°C diesotiert. Die erhaltene Diesoniumgestellichen wird zu einer Suschen D und 5°C diesotiert. Beispiel 17 tionsprodukt wird sodann in ublicher Weise nach Zugabe von Salzsaure mit Natriumnitrit bei einer Suspension. Temperatur zwischen 0 und 5°C diazotiert. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird zu einer Suspension. Temperatur zwischen 0 und 5°C diazotiert. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird zu einer Suspension. Temperatur zwischen u und 5 U diazotiert. Die ernaltene Ulazoniumsalziosung wird zu einer Suspension von 30.8 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3.6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser gegeben. Die Kupplungsreaktion of 30.8 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3.6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser gegeben. Die erhaltene Monoazoverbindung wird nunmehr mit einer salzsauren, wäßrigen Lösung der Diazoniumbiedung von 173 Teilen Apilia-A-eulfopäure vorschaft die Kunchingerraktion zum Diegardarbetoff wird

Vie ernaltene Monoazoverbindung wird nunmenr mit einer salzsauren, walsrigen Losung der Disazonium-verbindung von 17.3 Teilen Anilin-4-sulfonsäure versetzt; die Kupplungsreaktion zum Disazofarbstoff wird verbindung von 17.3 Teilen Anilin-4-sulfonsäure versetzt; die Kupplungsreaktion zum 20° C durchgeführt. Die bei einem GH-Mert zwischen 4.5 und 5.5 und einer Temperatur zwischen 0 und 20° C durchgeführt. verbindung von 17.3 Teilen Anilin-4-suitonsaure versetzt; die Kupplungsreaktion zum Ulsazotarbstoff wird bei einem pH-Wert zwischen 4.5 und 5.5 und einer Temperatur zwischen 0 und 20°C durchgeführt. Die bei einem pH-Wert zwischen 4.5 und 5.5 und einer Temperatur zwischen Geribtroekning isoliert Man arhält erfindungsgemäße Verbindung wird durch Eindampfen der Läsung wie Spribtroekning isoliert Man arhält erfindungsgemäße Verbindung wird durch Eindampfen der Läsung wie Spribtroekning isoliert Man arhält. bei einem ph-wert zwischen 4,5 und 5,5 und einer Temperatur zwischen u und 20 C durchgefuntt. Die erfindungsgemäße Verbindung wird durch Eindampfen der Lösung, wie Sprühtrocknung, isoliert. Man erhält erfindungsgemäße Verbindung wird durch Eindampfen der Lösung. Verhindung der Formel ein schwarzes elektrolythaltiges Dulver mit dem Albelimetallealz der Verhindung der Formel tion erfolgt einem pH-Wert von 1.5 bis 2. emindung-syemane veromoung with outer citioampien der Losung, wie optimiookining, 190 ein schwarzes elektrolythaltiges Pulver mit dem Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel

$$(\lambda_{max} = 609 \text{ nm})$$

mit ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe met ZX der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik met ZX der obengenannten Bedeutung met ZX der obengen Bedeutung met ZX der obengen Bedeutung met ZX mit Z der obengenannten Bedeutung, die nach den in der Anwendungstechnik tur taserreaktive Farbstoffe Echtheit üblichen Färbe- und Druckverfahren auf Baumwolle rotstichig marineblaue Färbungen mit guter Echtheiten sind die Licht und Waschachtheiten benocht beiden Von den Echtheiten sind die Licht und Waschachtheiten benocht beiden der Von den Echtheiten sind die Licht und Waschachtheiten benocht beiden die Licht und Waschacht beiden die Licht beid liefert. Von den Echtheiten sind die Licht- und Waschechtheiten hervorzuheben.

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (B) Beispiele 18 bis 23

50

sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben.

Sie Jasen eich in arfindungsgemäßer Weise heispieleweise anglog dem Ausführungsheisniel 17 unter Sind in den nachroligenden Tadellendelispielen mit Hille der dort angegebenen Nomponenten beschrieben.

Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 17 unter

Angegebene der Geutzel gebrungsten Dierakomponente D.NILL. Sie lassen sich in erindungsgemaßer Weise, beispielsweise analog dem Austunrungsbeispiel 17 unter Anwendung der neutral gekuppelten Diazokomponente D-NH2 , 1-Amino-B-naphthol-3,6-disulfonsäure als hivalenter Kupplungskomponente und dem Kondensationsprodukt aus 1 3-Dhenvlandismin-A-sulfon Blivalenter Blivalen hiweridurig der neutral gekuppetten diazokomponente d-NP2 i l-Amino-6-naphtinol-3,6-disulionsaure als bivalenter Kupplungskomponente und dem Kondensationsprodukt aus 1,3-Phenylendiamin-4-sulfon säure, bivalenter Kupplungskomponente und dem Kondensationsprodukt aus 1,3-Phenylendiamin-4-sulfon säure, bivalenter Kupplungskomponente und dem Amin der Formel H-NI-7X mit 7X der obiden Bedeutung als eaust Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H-NI-7X mit 7X der obiden Bedeutung als eaust Divalenter Kupplungskomponente und dem Kondensationsprodukt aus 1,3-Phenylendiamin-4-sulton saure, Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der obigen Bedeutung als sauer Cyanurchlorid und dem Amin der obigen Bedeutung als sauer Cyanurc Cyanumuaria oder Cyanurchioria und dem Amin der Formei H2N-Z° mit Z° der obigen Bedeutung als sauer Verbindungen entsprechend der allgemeinen angekuppelter Diazokomponente, herstellen. Diese neuen Verbindungen entsprechend der allgemeinen

Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute taserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtö-

marineblau

Bsp.	·	urigegebenen kräf
22	 Rest Fluor Fluor Fluor Fluor Chlor Chlor	marineblau (610)

15

Beispiel 24

Das Kondensationsprodukt aus 18,8 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, 18,5 Teilen Cyanurfluorid und 64 Teilen 3,5-Bis-[¬-(β'-sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin wird salzsauer diazotiert mit 28,5 Teilen 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxypyrazol-5-on versetzt und bei einem pH-Wert zwischen 5 und 7 gekuppelt. Die erfindungsgemäße Verbindung wird mit Kaliumchlorid aus neutraler Lösung ausgefällt und getrocknet. Das erhaltene Alkalisalz der Verbindung der Formel 25

OH COOH

35

50

mit Zx der obigen Bedeutung färbt nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbeverfahren bspw. Baumwolle in echten gelben Tönen. Von den Echtheiten können die Licht- und Schweißechtheiten hervorgehoben werden. Beispiele 25 bis 55

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (C)

$$Z^{4} - NH \xrightarrow{N} NH - D - N = N - K$$

nachfolgenden Tabellenbeit (C)

sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben. Sing in den nacmolgenderr Tabelleribeispielerr mit nille der dort angegebeiler nombonierten describeder. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 24 unter Anwendung des Kondensationsproduktes aus einer Diaminobenzolsulfonsäure entsprechend der Formel Anwendung des kondensationsproduktes aus einer Diaminopenzoisunionsaure entsprechend der Former H₂N-D-NH₂, Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der allgemeinen Formel Z⁴-NH₂ mit Z⁴ gleich dem Rest Z^x oder Z^v der obigen Bedeutung sowie der Kupplungskomponente H-K herstellen. Diese

EP 0 385 426 A1

neuen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

.27

5		Farbton	gelb (407)	grünstichig gelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelb	orange	s,charlach	gelbstichig rot	orange	gelb	orange
10												·	
· 15		Rest X	Fluor	Chlor	Chlor	Chlor	Fluor	Fluor	Fluor	Fluor	Chlor	Fluor	Chlor
20	•	Z ⁴ ist	×z	×	Z _X Z	22	2 x	$\mathbf{z}^{\mathbf{x}}$	×2	x Z	× 23	×	×z
30		Diaminobenzolsulfonsäure	1,3-Diaminobenzol-4,6- disulfonsäure	dito	dito	dito	1,3-Diaminobenzol-4- sulfonsäure	dito	dito	dito	dito	dito	dito
40		н-к	5-	-Xxc	•		fo-	hol	hol	hol	i- hthol	, .	-ou
45 50		Kupplungskomponente H-K	1-Phenyl-3-carboxy-5- pyrazolon	1,4-Dimethyl-2-hydroxy- 3-sulfo-6-pyridon	1-Ethyl-4-methyl-3- carbamoyl-2-hydroxy- 6-pyridon	dito	1-(2'-Methyl-4'-sulfo- phenyl)-3-carboxy-5- pyrazolon	3,6-Disulfo-1-naphthol	3,8-Disulfo-1-naphthol	4,8-Disulfo-1-naphthol	3-Sulfo-7-(3'-sulfo- phenyl)-amino-1-naphthol	1-Ethyl-2-hydroxy-4- methyl-5-carbamoyl-6- pyridon	3-Sulfo-7-acetylamino- 1-naphthol
55		Bsp. 1	25	26	27	28	53	30	31	32	33	34	35

5	Farbton	orange	gelb	gelb	gelb	gelb (407)	gelb (392)	gelb	rot	rot	rot
10											
15	Rest X	Fluor	Chlor	Fluor	Chlor	Fluor	Fluor	Fluor	Fluor	Chlor	Chlor
20	24 ist	×2	×Z	×	× ₂	x 2	××	×z	*2	>2	Z*
25	e L										
<i>30</i>) Diaminobenzolsulfonsäure	dito	1,3-Diaminobenzol-4- sulfonsäure	1,4-Diaminobenzol-2- sulfonsäure	1,3-Diaminobenzol-4- sulfonsäure	dito	dito	1,4-Diaminobenzol-2- sulfonsäure	dito	dito	dito
40	H -		oxy-	•	ı						
45 50	Kina linaskomponente H	1-Naphthol-6-acetyl-amino-3-sulfonsäure	<pre>1-(2'-Sulfoethyl)-4- methyl-3-cyano-2-hydroxy- 6-pyridon</pre>	dito	1-Ethyl-4-methyl-3- sulfomethyl-6-hydroxy- 2-pyridon	<pre>1-(4'-Sulfophenyl)-3- carboxy-5-pyrazolon</pre>	<pre>1-(4'-Sulfophenyl)-3- methyl-5-pyrazolon</pre>	dito	1-Acetylamino-3,6- disulfo-8-naphthol	dito	dito
55	g G		37	38	36	40	41	42	43	44	45

5	Farbton	rot (520)	rot (534)	rot (534)	rot	rot	rot	rot (512)	rot	rot	rot
15	Rest X	Chlor	Chlor	Fluor	Fluor	Fluor	Chlor	Chlor	Fluor	Chlor	Fluor
20	z ⁴ ist	×27	× 2	×Z	×	×z	Z,X	x 23	× 23	X X	×
25	nsäure	-			-4		2		yl- re		4 -
30	olsulfo	benzol-			benzol-	•	benzol-	0	o-2-meth ılfonsäu	0	obenzol- e
35	Diaminobenzolsulfonsäure	1,3-Diaminobenzol-4- sulfonsäure	dito	dito	1,3-Diaminobenzol-4- sulfonsäure	dito	1,4-Diaminobenzol-2- sulfonsäure	dito	l,3-Diamino-2-methyl- benzol-5-sulfonsäure	dito	1,3-Diaminobenzol-4- sulfonsäure
40	H-K				thol		•				. 0
45	componente	dito	amino-3,6- naphthol	amino-4,6- naphthol	fo-1-napht	aphthol	amino-3,6. -naphthol	amino-4,6. -naphthol	to	dito	-(4'-sulfo- mino-1-
50	Kupplungskomponente H-K	dit	1-Benzoylamino-3,6- disulfo-8-naphthol	1-Benzoylamino-4,6- disulfo-8-naphthol	4,8-Disulfo-1-naphthol	4-Sulfo-naphthol	1-Benzoylamino-3,6 disulfo-8-naphthol	1-Benzoylamino-4,6- disulfo-8-naphthol	dito	dî	3-Sulfo-7-(4'- phenyl)-amino- naphthol
55	Bsp.	46	47	48	49	20	51	52	53	54	ស ស

Beispiel 56

15

20

25

30

35

40

Eine Lösung von 30,3 Teilen 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure in 200 Teilen Wasser wird bei 0 $^{\circ}$ C mit 6,9 Teilen Natriumnitrit salzsauer diazotiert und mit 15 Teilen 3-Acetylamino-anilin bei einem pH-Wert zwischen 4 und 5 gekuppelt. Die erhaltene Azoverbindung wird mit 19 Teilen Cyanurfluorid bei einer Temperatur von 0 $^{\circ}$ C und einem pH-Wert von 4 unter starkem Rühren acyliert, das Monokondensationsprodukt mit 70 Teilen 3,5-Bis- $\{\gamma$ -(β -sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin bei einem pH-Wert von 5 bis 6 und einer Temperatur von 0 bis 20 $^{\circ}$ C umgesetzt und der erhaltene erfindungsgemäße Farbstoff mit Kaliumchlorid ausgefällt und isoliert. Das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel

SO₃H
$$N = N \longrightarrow NH \longrightarrow NH \longrightarrow Z^{\times}$$

$$NH - CO - CH_{3}$$

$$(\lambda_{max} = 385 \text{ nm})$$

mit Z^x der obengenannten Bedeutung färbt nach üblichen Färbeverfahren für faserreaktive Farbstoffe Baumwolle in echten rotstichig gelben Tönen. Von den Echtheiten sind insbesondere die Lichtechtheit, die Alkalischweißlichtechtheit und die Chlorwasserechtheit hervorzuheben.

Beispiele 57 bis 70

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (D)

$$D - N = N - K - NH - NH - Z^4$$
 (D)

in welchen Z* der Rest Z* oder Z* obiger Bedeutung, D der Rest der Diazokomponente ohne faserreaktive Gruppe und K der Rest einer aminogruppenhaltigen Kupplungskomponente entsprechend der Formel H-K-NH2 ist, sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 56, unter Anwendung der Diazokomponente D-NH2, der Kupplungskomponente H-K-NH2, Cyanurchlorid oder Cyanurfluorid und dem Amin der allgemeinen Formel H2N-Z* herstellen. Die neuen Verbindungen besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

5	Farbton	gelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb (416)	goldgelb (408)	goldgelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb
10	×											
15	Rest X	Fluor	Fluor	Fluor	Chlor	Fluor	Fluor	Chlor	Ch10r	Chlor	Chlor	Chlor
20	2 ⁴ ist	×	×Z	×N	x _x z	×N	×N	× _N	×2	2<	20	24
25			jjo	ι		ò	off			į	1	
30	Verbindung H-K-NH ₂	3-Acetylamino-anilin	3-Amino-phenylharnstoff	N-(3-Aminophenyl)-N'- methyl-harnstoff	3-Acetylamino-anilin	2-Sulfo-5-acetylamino- anilin	3-Amino-phenylharnstoff	dito	dito	N-Phenyl-N'-(3-amino- phenyl)-harnstoff	N-(3-Aminophenyl)-N'- methyl-harnstoff	3-Acetylamino-anilin
35	Verbind	3-Acety	3-Amino	N- (3-Am methyl-	3-Acety	2-Sulfo anilin	3-Amino			N-Pheny phenyl)	N- (3-Am methyl-	3-Acety
40		hthyl	hthyl		hthyl							ı
45	D	fo-2-napl	fo-2-napl	2	fo-2-napl		sulfo-2-	_			_	atoethyl-phenyl
50	Rest	1,5-Disulfo-2-naphthyl	1,6-Disulfo-2-naphthyl	dito	6,8-Disulfo-2-naphthyl	dito	3,6,8-Trisulfo-2- naphthyl	dito	dito	dito	dito	4-(8-Sulfatoethyl- sulfonyl)-phenyl
55	Bsp.	57	58	59	9	61	62	63	. 64	65	99	67

s		Farbton	goldgelb	goldgelb	goldgelb
10		Rest X	Fluor	Fluor	Chlor
20		 2 ⁴ ist	* 2	×z	
25			•		
30 35	-	Verbindung H-K-NH ₂	dito	dito	dito
40			ylsulfo-	ylsulfo- naphthyl	ylsulfo- naphthyl
45 50	÷	Rest D	<pre>3-(B-Sulfatoethylsulfo- nyl)-phenyl</pre>	6-(8-Sulfatoethylsulfo- nyl)-8-sulfo-2-naphthyl	8-(8-Sulfatoethylsulfo- nvl)-6-sulfo-2-naphthyl
55		Bsp.	89	69	70

Beispiel 71

15

20

25

30

35

40

95 Teile Cyanurfluorid werden in bekannter Weise erst mit 160 Teilen 1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol und anschließend mit 325 Teilen 3,5-Bis-[γ -(β -sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin zum Dikondensationsprodukt umgesetzt, das sodann zur Lösung des Diazoniumsalzes von 87 Teilen 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure gegeben wird; die Kupplungsreaktion erfolgt bei einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5. Der gebildete erfindungsgemäße Farbstoff wird mit Kaliumchlorid ausgefällt. Es wird das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel

SO₃H HO NH NH
$$\sim$$
 Z ×

HO NH NH \sim Z ×

 \sim N = N

HO₃S

 \sim N = N

 \sim

mit Z^x der obigen Bedeutung erhalten, das Baumwolle in leuchtend roten, echten Tönen färbt. Von den Echtheiten können die Waschechtheiten und die Lichtechtheiten der mit Wasser oder einer Schweißlösung befeuchteten Färbungen hervorgehoben werden.

Beispiele 72 bis 111

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (E)

$$D - N = N - \frac{1}{K_1} - \frac{1}{N} - \frac{1}{N} - \frac{1}{N}$$
(E)

sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der Formelreste von Formel (E) beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 71, unter Anwendung der Diazokomponente D-NH2, der Aminonaphthol-sulfonsäure entsprechend einer Formel H(OH)K1-NHR als naphtholischer Kupplungskomponente sowie Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und dem Amin der Formel H2N-Z* mit Z* dem Rest der früher angegebenen Formel (25) herstellen. Diese neuen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

50	45	25	15	5
Bsp.	Rest D	Kupplungs- komponente H(OH)K ₁ -NHR"	Rest X	Farbton
72	4-Sulfo-1-naphthyl	1-Amino-3,6-disulfo-8- naphthol	Fluor	rot
73	6-Sulfo-1-naphthyl	dito	Fluor	rot
74	1-Sulfo-2-naphthyl	dito	Chlor	rot
75	5-Sulfo-2-naphthyl	dito	Fluor	rot
16	6-Sulfo-2-naphthyl	dito	Chlor	rot
77	4-Methoxy-2-sulfo- phenyl	dito	Chlor	blaustichig rot
78	4-Phenoxy-2-sulfo phenyl	dito .	Chlor	dito
79	4-Methyl-2-sulfo- phenyl	dito	Fluor	rot
80	4-Sulfo-phenyl	dito	Fluor	rot (519)
.8	3-Sulfo-phenyl	dito	Chlor	rot
82	1,5-Disulfo-2- naphthyl	dito	Fluor	rot (520)
83	4,8-Disulfo-2-naphthyl	thyl dito	Chlor	rot
84	2-Sulfo-phenyl	1-Amino-4,6-disulfo-8- naphthol	Chlor	rot
85	dito	1-Amino-4-sulfo-8-naphthol	l Fluor	rotorange

5													:	
10	Farbton	rotorange	orange	orange	orange	orange	scharlach	scharlach	scharlach (499)	scharlach	scharlach (490)	rot	rot	rot
15														
20	Rest X	Fluor	Chlor	Chlor	Fluor	Fluor	Chlor	Chlor	Chlor	Fluor	Fluor	Fluor	Chlor	Fluor
25	H(OH)K ₁ -NHR"	naphthol	naphthol	naphthol	lfo-5-		naphthol		naphthol	naphthol-	-8-0			ro-8-
30	н(он)к	oulfo-8-	sulfo-5-	sulfo-5-	i no-7-su	dito	sulfo-5-	dito	sulfo-5-	sulfo-5-	6-disulf	dito	dito	6-disuli
35	Kupplungs- komponente	2-Amino-6-sulfo-8-naphthol	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	2-Methylamino-7-sulfo-5- naphthol	ď	3-Amino-7-sulfo-5-naphthol	ď	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	3-Amino-7-sulfo-5-naphthol	1-Amino-3,6-disulfo-8- naphthol			1-Amino-4,6-disulfo-8- naphthol
40								hyl					o- in	
45		sulfo-phenyl	4-Sulfo-phenyl	1,5-Disulfo-2- naphthyl	ito	dito	4-Methoxy-2-sulfo- phenyl	6,8-Disulfo-2-naphthyl	4-Methoxy-3-sulfo- phenyl	dito	4-(8-Sulfatoethyl-sulfonyl)-anilin	3-(8-Sulfatoethyl- sulfonyl)-anilin	2-Sulfo-5-(B-sulfato- ethylsulfonyl)-anilin	4-(8-Sulfatoethyl-sulfonyl)-anilin
50	Rest D	4,6-Dis	4-Sulf	1,5-Dia	άi	д	4-Methor phenyl	6,8-Di	4-Metho phenyl	Đ	4-(B-S sulfon	3-(B-S sulfon	2-Sulf ethyls	4-(B-8 sulfor
55	Bsp.	98	87	88	89	96	91	95	93	94	95	96	97	98

55		50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
	Bsp.	Rest D		·	Kupplungs- komponente	H(OH)K ₁ -NHR"	HR"	Rest X		Farbton	
	66	dito	.0		3-Amino-7-sulfo-5-naphthol	ulfo-5-nap	hthol	Fluor		rotorange	
	100	6-Sulfo- ethylsul naphthyl	6-Sulfo-8-(8-sulfato- ethylsulfonyl)-2- naphthyl	rto-	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	ulfo-5-nap	ohthol	Fluor		rotorange	
	101	4-Carbox	4-Carboxy-phenyl		1-Amino-3,6-disulfo-8- naphthol	-disulfo-E	- 2	Fluor		rot (498)	
	102	2,4-Disu	2,4-Disulfo-phenyl		đi	dito		Fluor		rotorange	
	103	2,5-Disu	2,5-Disulfo-phenyl		. di	dito		Chlor		rotorange	
	104	2-Sulfo-phenyl	phenyl		2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	ulfo-5-nap	phthol	Fluor		rotorange	
	105	3,6,8-Tr naphthyl	3,6,8-Trisulfo-2- naphthyl		i d	dito		Fluor		rotorange	
	106	dito	0.		đi	dito		Chlor		rotorange	-
	107	4-(B-Sul sulfonyl	4-(B-Sulfatoethyl- sulfonyl)-phenyl		1-(G-Aminoethyl)-4-methyl- 3-carbamoyl-2-hydroxy- pyrid-6-on	thyl)-4-m 2-hydroxj	ethyl- y-	Chlor		gelb	
	108	dito	0		1-(G-Aminoethyl)-4-methyl- 3-cyano-2-hydroxy-pyrid-6-on	sthyl)-4-m	ethyl- rid-6-on	Fluor		gelb	
	109	1-Sulfo-6- 2-naphthyl	1-Sulfo-6-carboxy- 2-naphthyl		1-Amino-3,6-disulfo-8- naphthol	5-disulfo-	80 .	Fluor		blaustichig rot (545)	•
	110	2-Sulfo-phenyl	-phenyl		2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	sulfo-5-na	phthol	Chlor	•	rotorange	
	111	1,5-Dist	1,5-Disulfo-2-naphthyl	hthyl	1	dito		Fluor		scharlach	

Beispiel 112

10

Bei 0°C und einem pH-Wert von 4 bis 5 werden 47 Teile der bekannten Aminodisazoverbindung der Formel

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

in 300 Teilen Wasser mit 8 Teilen Cyanurfluorid umgesetzt. Das entstandene Produkt wird anschließend mit 38 Teilen 3,5-Bis- $[\gamma-(\beta'-sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin bei einer Temperatur von 20<math display="inline">^{\circ}$ C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 umgesetzt. Nach vier Stunden ist die Reaktion beendet. Der erfindungsgemäße Farbstoff wird aus der Syntheselösung durch Eindampfen oder Sprühtrocknung isoliert. Man erhält das elektrolythaltige Farbstoffpulver des Alkalimetallsalzes der Disazoverbindung

30
$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

$$(\lambda_{max} = 470 \text{ nm})$$

mit Zx der obigen Bedeutung, die Baumwolle in echten rötlich-braunen Tönen färbt.

Beispiele 113 bis 117

50

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (F)

$$D^{5} - NH \longrightarrow N \longrightarrow NH - Z^{\times}$$
 (F)

mit Hilfe dieser Komponenten beschrieben, wobei Z^x für den faserreaktiven Rest der früher angegebenen allgemeinen Formel (25) steht. Diese erfindungsgemäßen Farbstoffe können in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 112, durch Umsetzung des in dem jeweiligen Tabellenbeispiel aus dem formelmäßig angegebenen Rest D⁵ ersichtlichen Ausgangs-Aminodisazo-Farbstoffes entspre-

EP 0 385 426 A1

chend der allgemeinen Formel D⁵-NH₂ mit Cyanurfluorid und 3,5-Bis-[γ-(β΄-sulfatoethylsulfonyl)-propytaminocarbonyl]-anilin hergestellt werden können. Sie besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

Bsp. Rest D⁵- Farbton

$$HO_{3}S \longrightarrow N = N \longrightarrow -N = N \longrightarrow rotbraun$$

$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

Beispiel 118

5

25

35

45

Zu einer Lösung des Natriumsalzes von 18,9 Teilen 2-Aminophenol-4-sulfonsäure in 70 Teilen Wasser und 90 Teilen Eis gibt man 7,4 Teile 96%ige Schwefelsäure und diazotiert mit 14 Teilen einer wäßrigen 40%igen Natriumnitritlösung bei 0 bis 10°C unter einstündigem Rühren. Überschüssiges Nitrit wird mittels Amidosulfonsäure zerstört. Es wird eine Lösung von 27,5 Teilen des Natriumsalzes von 1-Naphthol-7-amino-3-sulfonsäure in 200 Teilen Wasser hinzugegeben und die Kupplungsreaktion bei einem pH-Wert zwischen 4.5 und 5 gehalten. Anschließend werden 25 Teile Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat zugesetzt, und es wird noch 1 Stunde bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 und bei etwa 20°C weitergerührt. Der Reaktionsansatz wird mit etwas Kieselgur versetzt und filtriert und das Filtrat unter gutem Rühren bei 0°C langsam mit 13,6 Teilen 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) versetzt, wobei man mittels einer wäßrigen 2n-Natriumcarbonat-Lösung den pH-Wert zwischen 4 und 4,5 hält. Anschließend wird dem Reaktionsansatz bei etwa 20°C und unter Einhaltung eines pH-Wertes zwischen 5 und 6 eine Lösung von 65 Teilen 3,5-Bis-[γ-(β'-sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin hinzugegeben. Man rührt den Ansatz noch 4 Stunden bei etwa 20°C weiter, filtriert ihn sodann nach Zugabe von etwas Kieselgur und Einstellung eines pH-Wertes von 5 und isoliert die erfindungsgemäße Verbindung durch Eindampfen oder Sprühtrocknung des Filtrats.

Man erhält das Alkalimetallsalz des Kupferkomplex-Monoazofarbstoffes der Formel

Cu
$$N = N$$

$$HO_3S$$

$$(\lambda_{max} = 525 \text{ nm})$$

mit Z^x der oben angegebenen Bedeutung als elektrolytsalzhaltiges Pulver. Der erfindungsgemäße Farbstoff liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden, wie beispielsweise nach bekannten Auszieh- und Klotzverfahren auf Wolle oder synthetischen Polyamidfasern und insbesondere auf Cellulosefasern rotviolette Färbungen von hoher Farbstärke, gutem Farbaufbau und guten Echtheiten, von denen insbesondere die guten Waschechtheiten, die gute Lichtechtheit und die guten Schweißechtheiten hervorzuheben sind.

Beispiele 119 bis 132

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (G)

EP 0 385 426 A1

mit Z^x der oben angegebenen Bedeutung mittels ihrer Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog den Angaben des Ausführungsbeispieles 119, durch Umsetzung der aus der Formel ersichtlichen Komponenten, wie der phenolischen oder naphtholischen Diazokomponente entsprechend der allgemeinen Formel HO-D7-NH $_2$ der aminogruppenhaltigen Kupplungskomponente H-K(OH)-NH $_2$. Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid und 3.5-Bis-[γ -(β -sulfatoethylsulfonyl)-propylaminocarbonyl]-anilin herstellen und liefern auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, nach den üblichen Färbeverfahren für faserreaktive Farbstoffe kräftige und echte Färbungen in dem in dem jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Farbton.

	50	45	40 t	35	30	25	20	15	10 >	5 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
iazo	Diazokomponent	ente	HO-D'-NH2		Kupplungskomponente	ponente	H-K(OH)-NH2		кезт л	upon a sa
-(B.	4-(8-Sulfatoet 2-aminophenol	oethy	hylsulfonyl)-		3-Sulfo-6-amino-1-naphthol	ino-1-na	phthol		Fluor	violett
- (B	-Sulfat thoxy-2	oethy -amin	5-(8-Sulfatoethylsulfonyl)- 4-methoxy-2-aminophenol		3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	1-amino-	8-naphthol		Fluor	blau
5-(B	-Sulfatino-phe	oethy	5-(8-Sulfatoethylsulfonyl)- 2-amino-phenol		4,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	1-amino-	8-naphthol		Fluor	violett
Su	5-Sulfo-2-aminophenol	qouime	henol		di	dito			Chlor	violett
1-(E	4-(8-Sulfatoe 2-aminophenol	toethy nol	4-(B-Sulfatoethylsulfonyl)- 2-aminophenol		3-Sulfo-7-amino-1-naphthol	ino-1-na	phthol		Fluor	violett
<u>5-8</u>	5-Sulfo-4-meth	methox	oxy-2-aminophenol	101	3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	1-amino-	-8-naphthol		Fluor	blau
9-(5-8)	8-(8-Sulfatoe ¹ 6-sulfo-2-amir	toethy amino-	8-(8-Sulfatoethylsulfonyl)- 6-sulfo-2-amino-1-naphthol		d1	dito			Chlor	blau ,
6,8	-Disulf	0-2-a	6,8-Disulfo-2-amino-1-naphthol	Ę.	đi	dito			Chlor	blau
4-S	4-Sulfo-2-aminophenol	aminoj	phenol		3-Sulfo-6-amino-1-naphthol	ino-1-na	aphthol :		Fluor	violett
	đì	dito			3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	-1-amino	-8-naphthol		Fluor	violett
	đí	dito			-(2'-Sulfo-4'-aminophenyl)- 3-methyl-5-pyrazolon	-4'-amin	ophenyl)- n		Fluor	rotstichig braun
	άi	dito			1-(2'-Sulfo-4'-aminophenyl)- 3-carboxy-5-pyrazolon	-4'-amin -pyrazol	ophenyl)- on		Fluor	dito
4,6	-Disulf	.o-2-a	4,6-Disulfo-2-aminophenol			dito			Chlor	dito
5-8	5-Sulfo-2-ami	amino.	nophenol	1	3,6-Disulfo	-1-amino	3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol		Fluor	violett

Ansprüche

5

25

30

1. Eine Verbindung, die der allgemeinen Formel (1)

entspricht, in welcher bedeuten:

20 A ist der Rest eines sulfogruppenhaltigen Farbstoffes:

n ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

R" ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen;

X ist ein Chlor- oder Fluoratom;

Z* ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (2)

 $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{SO}_2 - \text{Y} \\ \\ \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{SO}_2 - \text{Y} \end{array}$

in welcher

Y die Vinylgruppe oder die β -Chlorethyl-, β -Phosphatoethyl- oder β -Acetyloxyethyl-Gruppe oder bevorzugt die β -Sulfatoethylgruppe ist.

- 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A der Rest eines sulfogruppenhaltigen Mono- oder Disazofarbstoffes ist.
- 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $R^{''}$ Wasserstoff und "Y ß-Sulfatoethyl ist.
 - 4. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (4a)

 $Z_{n} = \begin{bmatrix} D - N = N & \leftarrow E - N = N & \rightarrow V & K \end{bmatrix}$ (4a)

50

in welcher D für den Rest einer Diazokomponente steht, E den bivalenten Rest einer kupplungsfähigen und diazotierbaren Verbindung und K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten, v die Zahl Null oder 1 ist, n die Zahl 1 oder 2 ist und Z einen Rest der allgemeinen Formel (3)

bedeutet, in welcher X, R" und Y die in Anspruch 1 oder 3 genannten Bedeutungen haben, wobei der Rest Z an den Rest D oder den Rest K oder im Falle von n = 2 jeweils an D und K bzw. an beide D gebunden ist.

5. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (4b)

$$\begin{bmatrix}
D & N = N & MO_3S & MO_3S$$

in welcher

10

15

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall ist,

D jeweils für den Rest einer Diazokomponente steht, die zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können,

Z einen in Anspruch 4 genannten und definierten Rest der allgemeinen Formel (3) bedeutet,

n die Zahl 1 oder 2 ist und

der Rest Z an dem Rest D oder im Falle n = 2 an beiden D gebunden ist.

6. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (4c)

in welcher D für den Rest einer Diazokomponente steht, K den Rest einer Kupplungskomponente bedeutet, Z einen in Anspruch 4 genannten und definierten Rest der allgemeinen Formel (3) bedeutet, n die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1, ist und der Rest Z an den Rest D oder den Rest K oder im Falle von n = 2 jeweils an D und K gebunden ist.

7. Verbindung nach Anspruch 4. dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht und Z an K gebunden ist und D einen Rest der allgemeinen Formel



10

bedeutet, in welchen

 R^1 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel - SO_2 -Y mit Y der in Anspruch 1 genannten Bedeutung ist,

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, 15 Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₂-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist, p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall bedeutet.

8. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht und Z an K gebunden ist und D einen Rest der allgemeinen Formel

25

bedeutet, in welchen

 R^1 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel - SO_2 -Y mit Y der in Anspruch 1 genannten Bedeutung ist,

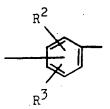
 R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C_1 - C_4 -Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Triffuormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist, p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall bedeutet.

 Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht und Z an D gebunden ist und D einen Phenylenrest der allgemeinen Formel

50



bedeutet, in welchen

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist und

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C1-C4-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C1-C4-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist.

10. Verbindung nach Anspruch 4 oder 9. dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht. Z an D gebunden ist und K einen Rest der allgemeinen Formel

10

20

30

25

bedeutet; in welchen

R1, R2, R3, p und M die in Anspruch 7 genannten Bedeutungen haben,

R⁵ Alkylureido mit Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylureido, im Phenylrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy substituiertes Phenylureido, Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, Cyclohexanoylamino, Benzoylamino oder im Benzolrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy substituiertes Benzoylamino bedeutet,

R⁶ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Brom, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen ist;

R⁷ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, Ureido oder Phenylureido ist.

R³ Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann.

R⁹ für Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, steht oder Benzyl oder Phenyl oder durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und/oder Sulfo substituiertes Phenyl ist,

R¹⁰ für Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Cyano, Carboxy, Carbalkoxy von 2 bis 5 C-Atomen, Cyanonamido oder Phenyl steht,

R* Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen oder Cyano substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist,

RY Wasserstoff, Sulfo, Sulfoalkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4C-Atomen, Cyano oder Carbamoyl ist, Rz Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 1 bis 4 C-Atomen, ist, das durch Phenyl, Sulfo oder Sulfophenyl substituiert sein kann,

m für die Zahl Null, 1, 2 oder 3 steht.

p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall ist.

11. Verbindung nach Anspruch 4 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht, der Rest Z an K gebunden ist und die Gruppe -K-Z einen Rest der Formel

bedeutet, in welchen R² gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy oder Sulfo, R³ gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy, Sulfo oder Acetylamino, p die Zahl Null, 1 oder 2 und M gleich Wasserstoff oder ein Alkalimetall ist sowie Z die in Anspruch 4 genannte Bedeutung besitzt.

12. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 4, 6, 7 und 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß v für die Zahl 1 steht und E einen Rest der Formel

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^2 \\
\text{oder}
\end{array}$$

bedeutet, in welcher

20

25

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R⁴ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Benzoylamino, Ureido, Phenylureido, Alkylureido mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Phenylsulfonyl oder Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen ist,

p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall bedeutet.

13. Verbindung nach Anspruch 5 entsprechend der allgemeinen Formel

$$D - N = N \longrightarrow_{MO_{3S}} M = N - D$$

in welcher beide Dizueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben und jedes den Rest einer allgemeinen Formel

55

$$R^1$$
 oder R^1 $(SO_3M)_p$

10

15

oder

$$z = \frac{R^2}{R^3}$$

bedeutet, in welchen

R¹ ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel -SO₂-Y mit Y der in Anspruch 1 genannten Bedeutung ist.

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C1-C4-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C1-C4-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist, p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall bedeutet, wobei mindestens ein D ein Rest mit der in Anspruch 4 genannten und definierten faserreaktiven Gruppe 2 ist.

14. Verbindung nach Anspruch 1 oder 3 der allgemeinen Formel (16a)

$$D^{3} - N = N$$

$$N = N - N - Z^{1}$$

$$(SO_{3}M)_{p}$$

$$(SO_{3}M)_{p}$$

$$(SO_{3}M)_{p}$$

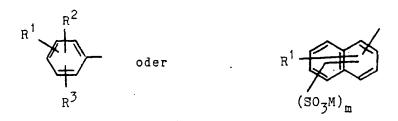
45

35

in welcher .

D³ ein Rest der allgemeinen Formel

55



ist, in welchen

10

R¹ ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel -SO2-Y mit Y der in Anspruch 1 oder 3 genannten Bedeutung ist.

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist, m die Zahl Null, 1, 2 oder 3 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall ist.

R" die in Anspruch 1 oder 3 genannte Bedeutung besitzt,

p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und

Z' einen Rest der allgemeinen Formel (3a)

CO — NH —
$$(CH_2)_3$$
 — SO_2 — Y

CO — NH — $(CH_2)_3$ — SO_2 — Y

CO — NH — $(CH_2)_3$ — SO_2 — Y

35

mit X und Y der in Anspruch 1 oder 3 angegebenen Bedeutung darstellt.

15. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die β -Sulfatoethyl-Gruppe steht.

16. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man die für wasserlösliche Farbstoffe üblichen Vorprodukte, von denen mindestens eines eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthält, miteinander in üblicher Verfahrensweise zum entsprechenden Farbstoff umsetzt,

oder indem man Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid in beliebiger Folge mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18)

$$A = \begin{bmatrix} R'' \\ N-H \end{bmatrix}_n$$
 (18)

50

in welcher A, R" und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, und einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19)

H₂N-Z* (19)

in welcher Z* die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, analog bekannten Verfahrensweisen solcher Kondensationsreaktionen von Cyanurhalogeniden mit Aminoverbindungen umsetzt.

EP 0 385 426 A1

- 17. Verwendung einer Verbindung entsprechend der Formel (1) von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial
- 18. Verfahren zum Kolorieren (Färben, einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial, bei welchem man einen Farbstoff auf das Material aufbringt oder in das Material einbringt und den Farbstoff auf oder in dem Material mittels Wärme oder mit Hilfe eines alkalisch wirkenden Mittels oder mittels Wärme und mit Hilfe eines alkalischen Mittels fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1) von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 verwendet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

EP 90 10 3874

A A	Kennzeichnung des Dok der maßge EP-A-0 284 568 (* Ansprüche 1,2,1 EP-A-0 260 227 (* Seite 9, Zeile	CIBA-GEIGY) 7 * CIBA-GEIGY)	oweit erforderlich,	Betrifft Anspruch		62/04 62/503
A	* Ansprüche 1,2,1 EP-A-0 260 227 (7 * CIBA-GEIGY)			C 09 B	
A	EP-A-0 260 227 (* Seite 9, Zeile	CIBA-GEIGY) 50 *		1	חחה ס	04/303
					5 00 F	1/38
			e .			
						-
					000000	
		•			C 09 B	HIERTE TE (lat. Cl.5)
	•	÷				1
					,	
-	÷	•			•	
Der vor	liegende Recherchenbericht w	urde für alle Patentam	sprüche ersteilt			
DEI	Recherchement N HAAG		atum der Recherche 5–1990	GINE	Prefer STET M.E.	J.
X : von b Y : von b	ATEGORIE DER GENANNTEN esonderer Bedeutung allein betra esonderer Bedeutung in Verbindt en Verüffenttlichung derselben Ki ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung	chtet	T : der Erfindung zu E : älteres Patentdol nach dem Anmel D : in der Anmeldun L : aus andern Grun	iument, das jedoc dedatum veröffent g angeführtes Do den angeführtes E	h erst am oder licht worden ist kument lokument	

EPO PORM 1503 03.82 (POM03)